

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02135361 A**(43) Date of publication of application: **24.05.90**

(51) Int. Cl

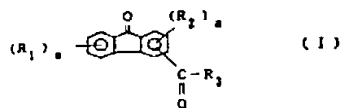
**G03G 5/06**(21) Application number: **63287618**(22) Date of filing: **16.11.88**(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**(72) Inventor:  
**AKASAKI YUTAKA**  
**NUKADA KATSUMI**  
**SATO KATSUHIRO**(54) **ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an electrophotographic sensitive body having superior electrophotographic characteristics by incorporating a specified compd. as charge transfer material of a photosensitive layer.

**CONSTITUTION:** A compd. expressed by the formula I is incorporated as charge transfer material of a photosensitive layer formed on an electroconductive base body. In the formula I, each  $R_1$  and  $R_2$  is an H atom, alkyl group, aryl group, alkoxycarbonyl group, aryloxy carbonyl group, nitro group, halogen atom, alkylcarbonyl group or arylcarbonyl group;  $R_3$  is a (substituted)aryl or N-contg. heterocyclic group; (m) is zero or 1; (n) is zero-2. Thus, an electrophotographic sensitive body having superior electrophotographic characteristics is obtd.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio



## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-135361

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 5/06

識別記号

3 1 9

庁内整理番号

6906-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-287618

⑰ 出 願 昭63(1988)11月16日

⑱ 発 明 者 赤 崎 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 額 田 克 己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 佐 藤 克 洋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛

## 明 細 書

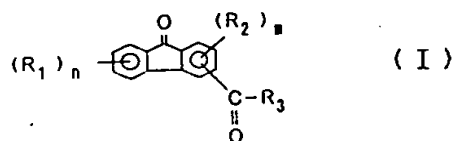
1 を示し、n は 0 ～ 2 を示す)

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が、電荷輸送材として、下記一般式(I)で示される化合物を含有してなることを特徴とする電子写真感光体。



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基を示し、 $R_3$  は置換されていてもよいアリール基又は含窒素複素環基を示し、 $n$  は 0 又は

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、静電潜像を形成させるための電子写真感光体に関する。

従来の技術

従来、有機光導電体を用いた電子写真感光体は、無公害、高生産性、低コスト等の利点があるため、種々研究されており、感光層に増感材としてジフェニルジシアノエチレン誘導体を用いたものも知られている(例えば、特開昭54-30834号公報参照)。

ところで有機光導電体のうち、可視光を吸収して電荷を発生する物質は、電荷保持力に乏しく、逆に、電荷保持力が良好で、成膜性に優れた物質は、一般に可視光による光導電性がほとんど無いという欠点がある。この問題を解決するために、感光層を可視光を吸収して電荷を発生する電荷発生材と、その電荷の輸送を行う電荷輸送材とに機

能分離した層構成を有する積層型の感光層とすることが行われている。そして、電荷発生材及び電荷輸送材については、数多くのものが提案されている。そして正孔輸送材としては、アミン化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、スチルベン化合物、カルバゾール化合物等が知られており、又、電子輸送材としては、2,4,7-トリニトロフルオレノン等がある。その他、例えば、特公昭48-9988号公報及びカナダ特許第912019号明細書にはボロンを含む化合物が記載されている。

発明が解決しようとする課題

ところで、有機光導電体を用いた単層構造の電子写真感光体においては、増感材として充分実用的なものは未だ知られていない。又、積層構造の機能分離型電子写真感光体においては、コロトロンにおけるオゾンの発生防止、現像におけるトナーの帯電制御等の点から、正帯電型の方が望ましい。ところが、正帯電型として用いる場合、電荷輸送材が正孔輸送性の場合、電荷発生層を上層と

する必要があるが、電荷発生層はその性質上、薄膜化させるのが通常であり、感光体としての機械的特性を満足させるには不十分である。又、負帯電で用いるための複写機側の工夫も必要である。そこで比較的厚膜の電荷輸送層を上層として正帯電性の感光体を得たいという要望も一方にあり、そのためには、電荷輸送層において、電子輸送性の電荷輸送材を用いることが必要である。しかしながら、従来提案されている電子輸送性の電荷輸送材で充分有効なものは知られていない。

本発明は、従来の上記のような問題点に鑑みてなされたものである。

したがって、本発明の目的は、優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を提供することにある。

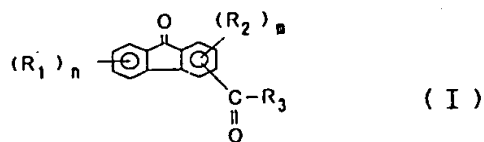
本発明の他の目的は、優れた電子写真特性を有する正帯電用の積層型電子写真感光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者等は、研究の結果、一群のフルオレノ

ン誘導体を増感材又は電荷輸送材として用いると、良好な電子写真特性を示す電子写真感光体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

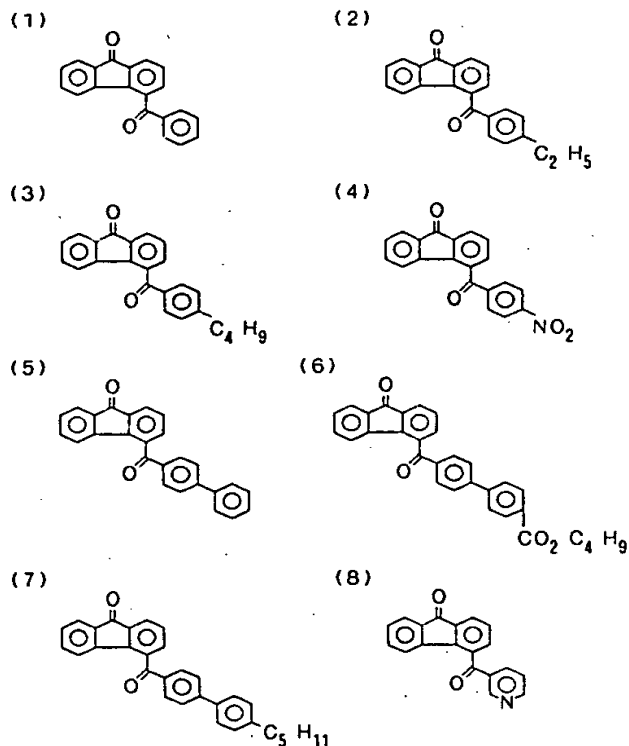
本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、感光層を有し、そして、感光層が、電荷輸送材として下記一般式(I)で示される化合物を含有してなることを特徴とする。

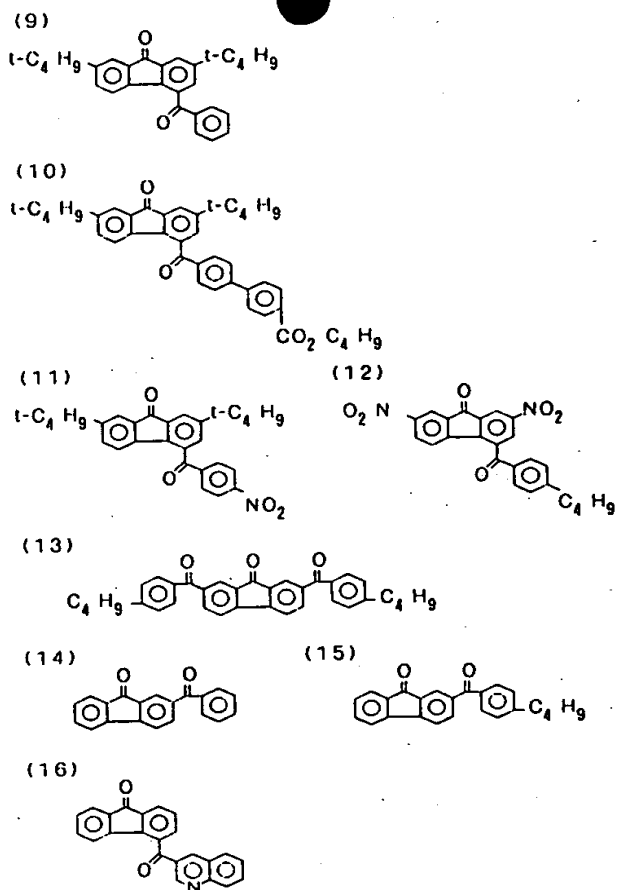


(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基を示し、 $R_3$  は置換されていてもよいアリール基又は含窒素複素環基を示し、 $m$  は0又は1を示し、 $n$  は0~2を示す)

本発明において用いられる上記一般式(I)で示される化合物としては、例えば、次のものが例

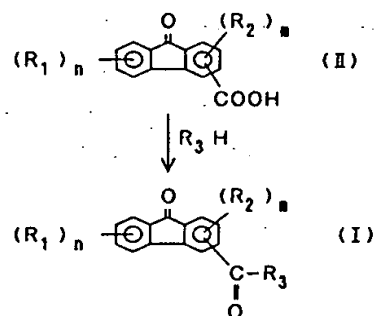
示される。





300ml を入れ、窒素気流下で5 時間還流した後、塩化チオニルを減圧留去し、更に残渣に1,2-ジクロロエタン100ml を加えて減圧留去し、残留する塩化チオニルを除いた。生成した酸クロライドに、塩化メチレン200ml を加え、冷浴で-20℃に冷却し、塩化アルミニウム20.0g (150mmol) を加え、窒素気流下、15時間攪拌した。その後、n-ブチルベンゼン15.9g (118mmol) と塩化メチレン50 ml よりなる溶液を30分間掛けて滴下した。滴下終了後、3 時間そのまま攪拌を続け、次いで冷浴を除き、室温で20時間攪拌を続けた。更に7.5 g (56.3mmol) を加え、2.5 時間攪拌した後、氷150 g 上に投入し、20% 水酸化カリウム溶液を水酸化アルミニウムが溶けるまで加え、有機層を分離した。水層を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を合わせて、溶剤を減圧留去した。残渣に5%水酸化カリウム200ml を加え、80℃で加熱して残留する酸クロライドを分解した後、生成物を塩化メチレンで抽出した。シリカゲルショートカラム (塩化メチレンで溶出) で精製し、溶媒を留去し

これらの化合物は、下記反応式で示すように、一般式 (II) で示されるフルオレノンカルボン酸を酸クロライド化し、一般式  $R_3H$  で示される化合物と反応させることによって得ることができる。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $m$ 及び $n$ は、上記の定義と同一である)

次に、上記化合物のうちの代表的なものについて合成例を示すが、本発明において使用するその他のフルオレン誘導体も下記の方法に準じて同様に合成することができる。

#### (合成例1) 例示化合物(3)の合成

500ml の三口フラスコに、9-フルオレノ-4-カルボン酸25.0g (111mmol) 及び塩化チオニル

した後、ヘキサン、続いて酢酸エチルで再結晶して例示化合物(3) 13.8g (収率36.4%) を黄色粉末として得た。融点93~95℃。

#### (合成例2) 例示化合物(5)の合成

n-ブチルベンゼンの代わりにビフェニルを用いる以外は、合成例1におけると同様に処理して例示化合物(5)を黄色針状結晶として得た。融点154.5 ~ 156℃

#### (合成例3) 例示化合物(7)の合成

n-ブチルベンゼンの代わりにベンチルビフェニルを用いる以外は、合成例1におけると同様に処理して目的のフルオレン化合物(例示化合物7)を淡黄色板状結晶として得た。融点151.5 ~ 153℃

本発明の電子写真感光体において、導電性支持体としては、例えば、金属パイプ、金属板、金属シート、金属箔、導電処理を施した高分子フィルム、Al等の金属の蒸着層を設けた高分子フィルム、 $SnO_2$ 等の金属酸化物、第4級アンモニウム塩等により被覆された高分子フィルム又は紙等

が用いられる。

本発明の電子写真感光体において、導電性支持体上には、感光層が設けられるが、感光層は単層構造のものでもよく、又、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものでもよい。

感光層が単層構造の場合には、例えば、ポリビニルカルバゾール等の公知の材料から構成された感光層中に上記一般式(I)で示される化合物を増感材として含有させたもの、又は公知の電荷発生材を含む結着樹脂層中に上記一般式(I)で示される化合物を電子輸送材として含有させたものなどが挙げられる。

一方、感光層が積層構造の場合において、電荷発生層は、例えば、電荷発生材を導電性支持体上に蒸着して得られたものでもよく、又、電荷発生材と結着樹脂とを主成分とする塗布液を塗布することによって形成されたものでもよい。

電荷発生材及び結着樹脂としては、公知のものならば、どのようなものでも使用できる。例えば、電荷発生材としては、 $\text{tri-Se}$ などの無機半

導電性支持体上に、障壁層を設けてもよい。障壁層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、公知のものならば、どのようなものでも使用できる。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルトルエン-スチレン共重合体、スチレン変性アルキッド樹脂、シリコン変性アルキッド樹脂、大豆油変性アルキッド樹脂、塩化ビニルデン-塩化ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロ化ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリイソブチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリビニルハロアリレート、酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアクリレート、ポリスルホン、ポリメタクリレート等があげられる。また、電荷輸送層に電子供与性物質を添加してもよい。

電荷輸送層の膜厚は、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度に設定される。

なお、本発明の電子写真感光体においては、導電性支持体上に、障壁層を設けてもよい。障壁層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を

導体、ポリビニルカルバゾール等の有機半導体、ビスアゾ系化合物、トリスアゾ系化合物、フタロシアニン類、ピリリウム化合物、スクエアリウム化合物等の有機顔料が使用でき、又、結着樹脂としては、ポリスチレン、シリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル、ビニル系重合体、セルロース類、アルキッド樹脂等が使用できる。

電荷発生層の膜厚は、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に設定される。

電荷発生層の上には電荷輸送層が形成される。この電荷輸送層は、上記一般式(I)で示される化合物と結着樹脂とより構成されるものであって、上記一般式(I)で示される化合物、結着樹脂及び適当な溶媒を主成分とする塗布液を、アプリケーションタ、バーコータ、ディップコータ等により、電荷発生層上に塗布することによって形成される。この場合、上記一般式(I)で示される化合物と結着樹脂との混合比は、 $1 : 20 \sim 20 : 1$ 程度に設定される。

阻止するために有効であり、画質を向上させる作用がある。障壁層を構成する材料としては、酸化アルミニウム等の金属酸化物あるいはアクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン等があげられる。

#### 実施例

以下、本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例1

導電性基板上に、三方晶系セレン/ポリビニルカルバゾール(三方晶系セレン:7容量%)からなる電荷発生層( $2.5 \mu\text{m}$ )を設け、その上に、例示化合物(3)0.5g及びビスフェノールAポリカーボネート(マクロロン5705)0.75gを塩化メチレン7gに溶解した溶液を、湿潤時のギャップ5ミルで塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で1時間乾燥して、電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体について、静電複写紙試験装置(SP428、川口電機製作所製)を用いて+800V及び-800Vに帯電し、5ルクスの白色光を露光し、感度( $dV/dt$ )を測定した。結果は次の通りであった。

帯電電位    +800V    -800V  
 初期感度    530       -  
 (V/sec)

## 実施例 2 ~ 7

例示化合物(3)の代わりに、例示化合物(5)、(7)、(10)、(11)、(12)、及び(15)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第1表に示す。

## 比較例 1

例示化合物(3)の代わりに2,4,7-トリニトロフルオレノン(TNF)を用いた以外は、実施例1におけると同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第1表に示す。

以下余白

帯電電位    +800V    -800V  
 初期感度    465       177  
 (V/sec)

## 実施例 9 ~ 14

例示化合物(3)の代わりに、例示化合物(5)、(7)、(10)、(11)、(12)、及び(15)を用いた以外は、実施例8と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第2表に示す。

## 比較例 2

例示化合物(3)の代わりに2,4,7-トリニトロフルオレノン(TNF)を用いた以外は、実施例8におけると同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第2表に示す。

以下余白

第1表

	添加化合物	初期感度	
		+800V	-800V
実施例 2	(5)	295	—
〃 3	(7)	325	—
〃 4	(10)	350	—
〃 5	(11)	481	—
〃 6	(12)	354	—
〃 7	(15)	206	—
比較例 1	TNF	66	—

## 実施例 8

導電性基板上に、例示化合物(3) 0.5 g、ポリビニルカルバゾール0.75 gを、塩化メチレン7 gに溶かした溶液を、湿潤時のギャップ5 ミルで塗布し、80℃で1 時間乾燥して、電子写真感光体を作成した。これらの電子写真感光体について、静電複写紙試験装置(SP428、川口電機製作所製)を用いて+800V及び-800Vに帯電し、5 ルックスの白色光を露光し、感度(dV/dI)を測定した。結果は次の通りであった。

第2表

	添加化合物	初期感度	
		+800V	-800V
実施例 9	(5)	313	179
〃 10	(7)	354	175
〃 11	(10)	452	185
〃 12	(11)	426	161
〃 13	(12)	308	155
〃 14	(15)	254	163
比較例 2	TNF	154	165

## 発明の効果

上記実施例と比較例の比較からも明らかなように、本発明において用いる上記一般式(I)で示される化合物は、従来比較的優れたものとして知られているTNFよりも優れた電子輸送性を示し、したがって、このものを用いた電子写真感光体は、優れた電子写真特性を示す。特に、積層型の電子写真感光体の電荷輸送層において電荷輸送材として用いた場合には、優れた電子写真特性を示す正帯電型の電子写真感光体を得られる。

## 手続補正書 (自発)

平成 1 年 7 月 19 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第287618号

## 2. 発明の名称

電子写真感光体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区赤坂3丁目3番5号

名 称 (549) 富士ゼロックス株式会社

代表者 小林陽太郎

## 4. 代 理 人

住 所 〒101

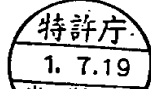
東京都千代田区神田錦町1丁目8番5号

親和ビル2階 電話(294)8170

氏 名 弁理士(9248) 渡 部 剛

## 5. 補正の対象

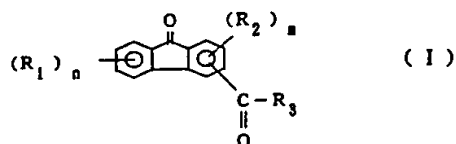
明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄



[別紙]

## 2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が、電荷輸送材として、下記一般式(1)で示される化合物を含有してなることを特徴とする電子写真感光体。



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基を示し、 $R_3$  は置換されていてもよいアリール基又は含窒素複素環基を示し、 $m$  は 0 又は 1 を示し、 $n$  は 0 ~ 2 を示す)

## 6. 補正の内容

- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り補正する。  
 (2) 明細書第5頁下から第5行目から下から第4行目の「アルール基」を「アリール基」に補正する  
 (3) 同第13頁第6行目の「塩化ビニルデン」を「塩化ビニリデン」に補正する。

以上